

40-153
3/5

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-37171

⑬ Int. Cl. *

C 04 B 41/80
A 61 C 8/00
A 61 L 27/00
C 04 B 35/00
35/80

識別記号

A
Z
K
S
F

庁内整理番号

7412-4G
7108-4C
6971-4C
8924-4G
7158-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全17頁)

⑭ 発明の名称 複合セラミックスの製造方法

⑮ 特 願 平1-168373

⑯ 出 願 平1(1989)6月30日

⑰ 発 明 者 野 浪 亨 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 発 明 者 安 井 信 夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

複合セラミックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックスマトリックスに無機質フィラーを分散した複合焼結体を得、これに超塑性加工を施すことを特徴とする複合セラミックスの製造方法。

(2) 前記無機質フィラーが無機質ウイスキーである請求項1に記載の複合セラミックスの製造方法。

(3) 前記複合焼結体中の前記セラミックスマトリックスの結晶粒径が0.05~30μm、前記無機質フィラーの長径が0.05~30μm、前記無機質フィラーのアスペクト比が1~100、前記セラミックスマトリックスの粒径と前記無機質フィラーの長径との比が10~0.1であり、前記複合焼結体断面内の前記無

機質フィラーの量が0.5~95面積%である請求項1または2に記載の複合セラミックスの製造方法。

(4) 前記セラミックスマトリックスが、リン酸カルシウム系結晶である請求項1ないし3のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

(5) 前記無機質フィラーが、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムの1種以上を含む炭化物、炭化ケイ素および炭化ホウ素の1種以上を含む炭化物、窒化ケイ素、カーボンまたは金属である請求項1ないし4のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

(6) 前記超塑性加工が、600℃以上で、しかも前記無機質フィラーおよびセラミックスマトリックスの焼結温度よりも50℃低い温度までの温度にて、真ひずみ0.1~1.5の変形量にて行われる請求項1ないし5のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、新規なウイスキー強化セラミックス等の複合セラミックスの製造方法に関するものである。

<従来の技術>

ヒドロキシアパタイトや、フッ化アパタイトや、リン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系材料が、毒性がなく、その焼結体は生体内において骨と結合しやすく、生体活性が高い点から、人工骨や人工歯根のような生体硬組織代替材料として利用されている。

しかし、このリン酸カルシウム系焼結体は、機械的強度や靱性を欠くため、欠損部に適合した形状に成形し、生体内に嵌植し、埋込む場合に欠けたり、折れたりして実用上必ずしも満足するものとはいえない。

そこで、リン酸カルシウム系材料では、例え

強度が向上する。ただし、靱性の点では不十分である。

そこで、特開昭59-57971号公報には例えばアパタイトを繊維状または針状とし、さらに動物系繊維材料で強化したものが提案されている。

ただし、このものは、繊維状または針状のアパタイトを得ることが非常に困難であり、これと親和性のある動物系繊維材料を別に準備しなければならない。またアパタイトを動物系繊維材料と密接して加圧下に800℃未満の低温度で水分の逸失を実質的に防止する条件下で焼成するという煩雑な操作を要し、しかも低温焼成であるため相対密度が低いという点で実用上解決しなければならない問題点がある。

また、特開昭62-162676号公報には、ムライトのウイスキーをアパタイトの焼成時に同時に析出させて複合強化したものが提案されている。

ただし、このものでは、アパタイトのグレイ

ば、特公昭58-39533号公報に示されるように、芯材を用い、この芯材上に被覆して用いられている。

しかし、リン酸カルシウム系被覆の結合は強固ではなく、例えば特開昭63-161971号公報では、芯材にセラミックスファイバーの一端を埋入し、他端を被覆中に突出して、被覆の接合を強固なものとしている。

しかし、リン酸カルシウム系被覆自体の強度および靱性は、依然として不十分である。

そこで、特公昭57-40803号公報には、アパタイトに、粒状のSiO₂、Al₂O₃等の1種以上を混和したものが提案されている。また特開昭62-96360号公報、同62-96359号公報には、リン酸三カルシウムに、粒状の非晶質石英を混合したものが、同62-292254号公報にはリン酸カルシウム系材料に、粒状のセラミックス物質を混和したものが、提案されている。

これらのフィラー含有セラミックスでは曲げ

ンサイズや、ウイスキーの析出量やそのサイズについての配慮がなされていない。より具体的には、この公報では、リン酸カルシウム系の粉末と、ムライト原料であるシリカ粉末とアルミナ粉末とを混合し、1300～1350℃で焼成しているが、このような温度では、焼結体断面内のウイスキーの析出量が0.1面積%未満しか生成せず、靱性が低く、埋入時に割れや欠けの問題が生じる。

さらに、特開昭63-151652号公報には、リン酸カルシウム系マトリックス物質に40～85重量%のSiCウイスキーを混合して焼結した生体用インプラント材料が記載されている。

このものは生体親和性の点では若干不十分であるが、高い機械的強度や靱性がえられる。

一方、本発明者らは、より一層高い生体親和性と生体活性をもち、高い機械的強度と靱性を示すウイスキー強化セラミックスとして、リン酸カルシウム系マトリックスにデオブサイ

ドあるいはアノーサイトのウイスキーを焼成時に生成させたり、これらウイスキーを予め混合してリン酸カルシウム系マトリックスを焼成する旨を提案している（特願昭63-164959号、同63-164960号、同63-268102号、特願平1-5388号、同1-34967号等）。

しかし、これらは焼結によって得られるため、複雑な加工を行うときには研削加工を行わなければならない、その際加工性が悪いという欠点がある。

また、これら材料を別の基材上に接合することも難しいという欠点がある。

なお、ウイスキー強化セラミックス等、無機質フィラーを含有する複合セラミックスについては、種々のマトリックスおよびフィラー材料について従来多くの提案がある。

ただし、これらの難加工性については同様である。

温度あるいは鍛造温度よりもはるかに低い温度、例えば500℃程度低い温度において、低応力で10倍にも及ぶ巨大な延性を示す。

従来、超塑性を示すセラミックスとして知られている代表的な材料は、Y-TZP (Yttria-stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals)、ZrO₂-Al₂O₃系であり、その塑性変形を利用して、押し出し加工、薄板成形などが試みられている。また、超塑性により同材質同士を拡散接合する提案もなされている。

しかしながら、無機質ウイスキー等のフィラーを含有する複合セラミックスにおいては、超塑性に関する検討は行われていない。

本発明者らは、リン酸カルシウム系セラミックスをマトリックスとする場合、超塑性現象の発現する条件を検討したところ、マトリックスおよびフィラーが所定のサイズおよび量のときに超塑性を示すことを見出した。

そして、このような超塑性は、種々のマトリックスおよびフィラー材料において同様に

<発明が解決しようとする課題>

本発明の主たる目的は、無機質フィラーを含有する複合セラミックスを製造するに際し、その成形加工性をきわめて高いものとするにある。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは、このような目的を達成するために、セラミックスの超塑性現象に着目した。

セラミックスの成形は、焼結によるが、金属加工と同様に鍛造、押し出し、圧延などの塑性加工も試みられている。しかし、セラミックスの塑性加工には融点の60%程度以上の高温が必要であり、材料によっては2000℃にも達する。

ところが、超塑性を示すセラミックスは、Journal of the JSTP vol.29 no.326(1988-3)、セラミックス24(1989)No.2、鉄と鋼第75巻(1989)第3号等に記載されているように、焼結

発現することを見出し、本発明をなすに至った。

本発明は下記の(1)～(6)の構成をもつものである。

(1) セラミックスマトリックスに無機質フィラーを分散した複合焼結体を得、これに超塑性加工を施すことを特徴とする複合セラミックスの製造方法。

(2) 前記無機質フィラーが無機質ウイスキーである上記(1)に記載の複合セラミックスの製造方法。

(3) 前記複合焼結体中の前記セラミックスマトリックスの結晶粒径が0.05～30μm、前記無機質フィラーの長径が0.05～30μm、前記無機質フィラーのアスペクト比が1～100、前記セラミックスマトリックスの粒径と前記無機質フィラーの長径との比が10～0.1であり、前記複合焼結体断面内の前記無機質フィラーの量が0.5～95面積%である上記(1)または(2)に記載の複合セラミッ

クスの製造方法。

(4) 前記セラミックスマトリックスが、リン酸カルシウム系結晶である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

(5) 前記無機質フィラーが、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムの1種以上を含む酸化物、炭化ケイ素および炭化ホウ素の1種以上を含む炭化物、窒化ケイ素、カーボンまたは金属である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

(6) 前記超塑性加工が、600℃以上で、しかも前記無機質フィラーおよびセラミックスマトリックスの焼結温度よりも50℃低い温度までの温度にて、真ひずみ0.1~1.5の変形量にて行われる上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の複合セラミックスの製造方法。

シアパタイト、フッ化アパタイトが好ましく、これらアパタイトとしては、乾式法または湿式法による合成アパタイトでもよいし、各種脊椎動物の骨、歯から回収された生体アパタイトでもよい。例えば、乾式法としては、900~1300℃の高温下の水蒸気気流中でリン酸カルシウムと過剰のCaOを反応させる方法等が挙げられる。

本発明で用いるリン酸カルシウム系化合物は、カルシウム対リンの原子比(Ca/P)が1.6以上、特に1.65以上、1.75以下の範囲のアパタイト、特にヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイトであることが特に好ましい。

このうち、ヒドロキシアパタイトは、特に生体活性が高い。

また、フッ化アパタイトは、焼成時にβ-リン酸三カルシウムやα-リン酸三カルシウムへの転移をおこすことがなく、安定で、収縮や膨張による歪発生がなく、強度、靱性にすぐれ

<発明の具体的構成>

本発明におけるセラミックスマトリックスを構成する材料としては、公知の種々の結晶質セラミックス材料が可能である。

そのうち代表的なものをあげれば、例えば、アルミナ、ジルコニア系化合物、アルミナ・ジルコニア複合体、リン酸カルシウム系化合物等である。

ただ、生体活性が高く、生体インプラント用材料として好適なものは、リン酸カルシウム系化合物である。

本発明で用いるリン酸カルシウム系化合物としては、例えばリン酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ 〔Xは、OH、ハロゲン、CO₃等〕のヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイト、塩化アパタイト、炭酸アパタイト等のアパタイト系などが挙げられ、このものは単独で用いてもよいし、また2種以上の混合物として用いてもよい。

これらの中で、アパタイト系、特にヒドロキ

る。また耐食性、耐酸性にもすぐれる。

上記Ca/Pの範囲が1.6未満の場合には、フィラー特にウィスカーないしその析出成分、あるいは複合強化用添加成分(SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO等)の一部がアパタイトに一部固溶してしまい、フィラー用成分の組成が変わるおそれがある。この結果ウィスカー等のフィラーが十分析出しなくなったり、ヒドロキシアパタイトの場合には、アパタイトにウィスカー成分等が固溶し、リン酸三カルシウムが一部生じ、ひずみの発生・強度劣化や生体親和性の劣化が生じることがある。

なお、ヒドロキシアパタイトは、細孔を有し、細孔径5~200μm、気孔率20~50%の範囲のものであってもよい。

また、リン酸三カルシウムとしては、α-リン酸三カルシウムが好ましいが、β-リン酸三カルシウムでも差し支えない。また、例えば多孔質ヒドロキシアパタイトとリン酸三カルシウムとの混合物であってよい。

これらリン酸カルシウム系化合物等のマトリックスを形成する物質は、一般に0.1～1000 μ mの粉末または0.1～3 μ m程度の顆粒状で用いられる。また、BET値は0.01～300 m^2/g 程度とする。

本発明の前記リン酸カルシウム系材料を焼成して得られたリン酸カルシウム系結晶等のセラミックスマトリックスは、0.05～30 μ m、特に0.05～10 μ m、好ましくは0.05～10 μ m、より好ましくは0.05～2 μ mの粒径を有することが必要である。

粒径がこれよりも小さいものは製造上困難であり、またこれよりも大きすぎると強度が著しく低下する。さらには超塑性加工が困難となる。

次に無機質フィラーについては特に制限はないが、特にウイスカー状であることが好ましい。これにより靱性が向上する。

無機質フィラーとしては、酸化物フィラー、特に酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化アルミ

2SiO₂・MgO、カルシウムシリケート、例えばウオラストナイト(CaO、SiO₂)である。

これらのうちでは、酸化ケイ素(シリカ)、酸化カルシウム(カルシア)、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化マグネシウム(マグネシア)の1種以上を含む酸化物、より好ましくはシリカ、カルシア、アルミナの2種以上、あるいはこれに加えマグネシアを含むもの、特にシリカとカルシアとアルミナおよび/またはマグネシアを含むものが生体活性および親和性の点で好ましく、アノーサイトおよびディオプサイドが最適である。

なお、フィラーないしウイスカー材質は、上記の化学量論組成から多少偏倚したものであってもよい。

この無機質のフィラーないしウイスカーは、複合セラミックス中、通常0.5～95重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%、さらには10～50重

ニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムの1種以上を含む酸化物、例えばアルミナ、ジルコニア、カルシウムシリケート系、アルミニウムシリケート系、アルミニウムシリケートカルシウム系、カルシウムシリケートマグネシウム系、カルシウムアルミネート系、マグネシウムシリケート系など、

酸化ケイ素フィラー、

炭化物フィラー、例えば炭化ケイ素ウイスカー、炭化ホウ素ウイスカーの1種以上を含むもの、

カーボンフィラー、

金属フィラー、例えばチタン、チタン合金等が挙げられる。

特に好ましいものとしては、生体適合性ないし生体親和性の点で、アルミナ、ジルコニア、アルミニウムシリケートカルシウム系、例えばアノーサイトCaO・2SiO₂・Al₂O₃、カルシウムシリケートマグネシウム系、例えばディオプサイドCaO・

2SiO₂・MgO、カルシウムシリケート、例えばウオラストナイト(CaO、SiO₂)で重量%、最も好ましくは10～40重量%の範囲で使用される。

これよりもフィラーの使用量が多くなると、超塑性加工の加工性が低下し、マトリックス、例えばリン酸カルシウムの望ましい性質、例えばアバタイトの人工骨材としての生体親和性などが低下し、あるいは損なわれる。またこれよりも少なくなると圧縮強度等の機械的強度や靱性が劣化し、加工性や作業性が低下するのを免れない。

なお、予め形成したフィラーないしウイスカーを用いるときには、そのサイズは、後述の焼結体中のフィラーないしウイスカーサイズとほぼ同等のものとする。

また、フィラーないしウイスカー原料、すなわち焼成条件下でフィラーないしウイスカーに変換し、フィラーないしウイスカーを形成するもの、例えばシリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどのほか、焼成条件下でこれらの化合物に変換するもの例えば炭

酸塩、重炭酸塩、水酸化物なども用いられる。

これらの成分は、粉末状、か粒状の他、スラリー状、水溶液状で用いてもよい。この際、粉末状、か粒状では、一般に、BET値 $0.01 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度とする。

これらのものの使用割合としては、所定のフィラー組成に相当するものであればいずれでもよい。

例えば、マトリックス材料100重量部に対し SiO_2 換算 $0.05 \sim 800$ 重量部のシリカ供給成分と CaO 換算 $0.05 \sim 600$ 重量部の酸化カルシウム供給成分と共に、 Al_2O_3 換算 $0.05 \sim 600$ 重量部のアルミナ供給成分および MgO 換算 $0.05 \sim 600$ 重量部のマグネシア供給成分の中から選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましい。

これらの成分間の使用割合としては、好ましくは酸化カルシウムを1モルとしたとき、シリカ $0.5 \sim 20$ モル、アルミナ $0.1 \sim 20$ モ

ル、 $0.1 \sim 20$ モル、シリカ $1 \sim 10$ モル、より好ましくは $2 \sim 5$ モル、特に $2 \sim 3$ モル、さらには $2 \sim 2.5$ モルとすればよい。

これらの場合、それぞれ個別に加える代りに、フィラーないしウィスカー自体を構成する組成物、例えば組成式 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ に相当するディオブサイド成分や組成式 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相当するアノーサイト成分などとして加えることもできる。これらの成分も、リン酸カルシウム系化合物等のマトリックス材料と同じように粉末状、か粒状等で用いられる。BET値は $0.01 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

このような原料を用いて、複合型焼結体、例えばリン酸カルシウム系結晶等のマトリックス材料 $5 \sim 95$ 重量%とディオブサイドやアノーサイト等 $5 \sim 95$ 重量%とからなるもの等が得られるが、焼成に際し副生するマトリックスやフィラーないしウィスカーも所期の効果を損なわない限り許容される。例えば上記例示の場

合、マグネシア $0.1 \sim 20$ モルの範囲になるように選択される。

この他、 ZrO_2 換算 20 重量%以下のジルコニア供給成分および SrO または BaO 換算 20 重量%以下の酸化ストロンチウムまたは酸化バリウム供給成分の中の少なくとも1種を併用してもよい。

例えばディオブサイドのフィラーないしウィスカーを生成させる場合には、酸化カルシウムを1モルとしたとき、酸化マグネシウム $0.15 \sim 1.4$ モル、より好ましくは $0.5 \sim 5$ モル、特に $0.8 \sim 2.5$ モル、さらには $0.8 \sim 1.2$ モル、シリカ $0.5 \sim 10$ モル、より好ましくは $2 \sim 5$ モル、特に $2 \sim 3$ モル、さらには $2 \sim 2.5$ モルの範囲になるように選択される。

また、アノーサイトのフィラーないしウィスカーを生成させる場合には、酸化カルシウム1モルに対し、アルミナ $0.1 \sim 20$ モル、特に $0.2 \sim 1.5$ モル、より好ましくは $0.8 \sim$

1.2 モル、シリカ $1 \sim 10$ モル、より好ましくは $2 \sim 5$ モル、特に $2 \sim 3$ モル、さらには $2 \sim 2.5$ モルとすればよい。

これらの場合、それぞれ個別に加える代りに、フィラーないしウィスカー自体を構成する組成物、例えば組成式 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ に相当するディオブサイド成分や組成式 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相当するアノーサイト成分などとして加えることもできる。これらの成分も、リン酸カルシウム系化合物等のマトリックス材料と同じように粉末状、か粒状等で用いられる。BET値は $0.01 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

このような原料を用いて、複合型焼結体、例えばリン酸カルシウム系結晶等のマトリックス材料 $5 \sim 95$ 重量%とディオブサイドやアノーサイト等 $5 \sim 95$ 重量%とからなるもの等が得られるが、焼成に際し副生するマトリックスやフィラーないしウィスカーも所期の効果を損なわない限り許容される。例えば上記例示の場

合、副生する α -リン酸三カルシウムや、他の酸化物、例えばディオブサイドの場合においてはフォルステライト、ウォラストナイト、またアノーサイトの場合においては、他にアケルマナイトやムライトなどを少量含有していてもよい。これらは、通常マトリックス中に混在する。

なお、ウィスカーを生成させる場合、ウィスカー形成原材料は、リン酸カルシウム系材料の焼結温度よりも $50 \sim 400^\circ\text{C}$ で高い焼結温度を有することが好ましい。そして、上記の各材料では、容易にこのような焼結温度とすることができ

る。

各材料の焼結温度は熱膨張収縮計で収縮率の上昇を観察することによって容易に測定することができる。

この複合型焼結体においてマトリックスを形成するリン酸カルシウム等のセラミックスは結晶として存在し、フィラーないしウィスカーは、このマトリックス中に分散状態で存在す

る。

このフィラーないしウィスカーは、長径0.05~30 μ m、好ましくは0.05~15 μ m、より好ましくは0.05~5 μ m、さらに好ましくは0.05~3 μ m、最も好ましくは0.05~2 μ mであることが好ましい。

また、アスペクト比(長径/短径)1~100、特に1.2~100、好ましくは1.5~100、より好ましくは2~20、さらに好ましくは3~15であることが好ましい。

長径がこれよりも小さいとフィラーないしウィスカーとしての機能が不十分となり、またこれよりも大きいとひずみを生じやすい。また、アスペクト比が小さくなるとフィラーとしての機能が小さくなり、また上記よりも大きすぎるとひずみを生じやすい。

またマトリックス粒径とフィラー長径との比は、10~0.1、好ましくは1.4~0.2、より好ましくは1.0~0.2とする

ウィスカー生成温度以下でサーマルエッチングする。次いで、これを走査型電子顕微鏡にて観察し、その写真を方眼紙に写しとり、フィラーないしウィスカーの面積%を求める。これを、例えば5回くり返してフィラーないしウィスカー量とすればよい。

次に本発明の複合セラミックスを製造するための具体的な実施態様を説明する。

まず、原料としてリン酸カルシウム系材料等のセラミックス粉末を用い、これに所定量のフィラー材として、フィラーないしウィスカー、あるいはフィラーないしウィスカー原料すなわち焼成条件下でフィラーないしウィスカーに変換し、フィラーないしウィスカーを形成しうるもの、例えばシリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどを粉末状で分散剤とともに加える。この場合、上記フィラー原料の代りに、焼成条件下でこのフィラー原料に変換しうるものを用いてもよいし、フィラー構成組成物、例えばアノーサイトや

必要がある。

この比がこれよりも大きすぎるとフィラーとしての機能が不十分となり、高強度化の作用をなさないし、またこれよりも小さすぎると焼結時等にひずみを生じやすく、強度が低下する。

そして、フィラーないしウィスカーは、焼結体断面中に0.5~95面積%、好ましくは5~75面積%、より好ましくは10~60面積%、さらには10~50面積%、最も好ましくは10~40面積%含有されることが好ましい。これよりもフィラー量が減少すると、特に靱性が低下する。また、ウィスカー量が多すぎると、生体親和性が低下し、超塑性が発現しにくくなる。

なお、フィラーないしウィスカーの面積%は、電子顕微鏡写真から求めればよい。

より具体的には試料断面を鏡面研磨し、これを例えば1~5% HCl水溶液にてケミカルエッチングする。あるいは、800℃以上、

デオブサイド焼成物を用いてもよい。

また、分散剤はウィスカーやウィスカー原料をリン酸カルシウム系化合物等のマトリックス中に均一に分散させるのに役立ち、このような分散剤としては、例えばカルボン酸塩型やスルホン酸塩型等のアニオン界面活性剤などが挙げられる。

このようにして調製された粉末状混合物を常法例えばプレス成形法、スリップキャスト法などにより所望の形状に成形し、乾燥後、焼成する。なお、成形は1~10000 kg/cm²程度にて行えばよい。

焼成条件は、通常の条件とすればよい。

この場合、特にアノーサイトのフィラーないしウィスカーをリン酸カルシウム系に生成させるときには、焼成は800~1500℃で行うことが好ましい。

また、デオブサイドおよびリン酸カルシウム系の場合には、900~1500℃で焼成する。

さらに、予め作製したフィラーないしウィスカーを用いてリン酸カルシウム系を焼成するときには800～1600℃程度で焼成すればよい。

焼成時間は、通常0.1～15時間程度とする。

焼成は50～5000atm程度の圧力でホットプレスや熱間静水圧プレスを行ってもよい。

また焼成に先立って、仮焼を行ってもよい。

この焼成によりリン酸カルシウム系結晶等のセラミックスマトリックスが生成するか、またはこのものとフィラーないしウィスカーが同時に生成し、リン酸カルシウム系結晶等のマトリックス中にフィラーないしウィスカーが分散して含有された複合型焼結体からなり、マトリックスやフィラーないしウィスカーについて所定の適正値を有する材料が得られる。

このような場合、あらかじめ調製したフィ

良好で、機械的強度、韌性に優れたものとなる。

フィラーないしウィスカーを生成させるときについてさらに詳述すれば、焼成により、上記のとおりフィラーないしウィスカー形成原材料の焼結温度を、リン酸カルシウム系材料等のマトリックス材料のそれより50～400℃高いものとしておくことが好ましい。

この際、リン酸カルシウム等が先に焼結しはじめるが、その段階ではフィラーないしウィスカー成分が活性状態になっていないため、フィラーないしウィスカー成分のマトリックス中への拡散が起こりにくい。そのため、一般にこのような拡散によりそれぞれの組成が変わりやすくなり、フィラーないしウィスカーが生成しなかったり、ガラスが生じたりすることがあるが、上記のようにすればこのようなおそれがほとんどなくなる。すなわち、リン酸カルシウムがある程度焼結してから、次いで適度の時期にフィラーないしウィスカーが析出し始めるこ

ろ、フィラーないしウィスカーを添加するのではなく、マトリックスの粒状結晶リン酸カルシウム等と同時にフィラーないしウィスカーを生成させるときには、焼結体中でのフィラーないしウィスカーとマトリックスとの結合を強固にすることができ、靱性、強度が向上する。

リン酸カルシウム系に、アルミナを含まないデオブサイドのフィラーないしウィスカー等を生成させるときには、900～1500℃という広範な焼成温度下で形成しうるため、アルミナに起因する水酸アパタイトのリン酸三カルシウム化やβ-リン酸三カルシウムのα-リン酸カルシウム化のおそれはない。

また、アノーサイトのフィラーないしウィスカーも1300℃以下で生成させられるので、このようなおそれがない。

しかも、これらでは焼成温度を上記の広範な温度域中1300℃以下とすることにより、湿式法で得たヒドロキシアパタイトを用いても異常粒成長を伴うことなく、生体活性や親和性が

とになる。

このため、フィラーないしウィスカーがマトリックス成分を包んで析出してしまうことがない。また、フィラーないしウィスカーが生成しても、マトリックスが焼結生成せず十分な密度が得られないなどのトラブルがなく、十分に実用的な密度が得られる。また、マトリックスが必要以上に早く焼結生成することがなく、早期のマトリックス形成のためにフィラーないしウィスカーが析出できなかつたり、析出しても大きく歪んでしまうおそれがほとんどない。

さらに、本発明においては、リン酸カルシウム系結晶等のマトリックスのグレインと、無機質フィラーないしウィスカーとの間の一部または全体に、両者に共通しているか、あるいは一方に含まれる元素を含有し、好ましくはその元素が厚み方向に連続的または段階的に濃度勾配を有する中間層を介在させる場合には、さらに好ましい結果がえられる。

この中間層の厚さは、3 μ 以下、通常0.005～3 μ 、好ましくは0.005～1.5 μ 、より好ましくは0.01～1.0 μ 、最も好ましくは0.01～0.2 μ の範囲内で選ばれる。

また、中間層はガラス相であるか、あるいはガラス相を含むものであることが好ましい。

このように中間層を形成するには、焼成温度から長時間にわたって徐冷する、すなわち時間をかけてゆっくりと冷却することが好ましい。

この際、冷却操作は通常0.2～30℃/分、好ましくは0.5～10℃/分のゆっくりとした滑らかな冷却速度で行われることが好ましい。

フィラーないしウイスキーとグレイン間に中間層が設けられることにより、フィラーないしウイスキーとグレインとの反応が直接生じなくなるために、フィラーないしウイスキーが変化して十分な強度が得られなくなることがないば

ばよく、例えばゴムや熱可塑性樹脂などが挙げられる。

バインダーの前記混合物に対する配合割合は通常セラミックス材料の製造に用いられている範囲であればよく、通常10～50重量%、好ましくは20～45重量%の範囲である。バインダーの割合がこれよりも少なくなると配向がしにくくなるし、またこれよりも多くなると焼成後気孔が多くなるため、生体親和性、ち密度が悪くなるのを免れない。

次に、このようにして得た配合物や混練物を配向度を60%以上に調整することが必要である。この調整は圧延処理を繰り返すことにより行うことができる。この圧延処理により、針状結晶体であるウイスキーが異方性化される。この異方性化を十分なものとするには、圧延処理を繰り返し、例えば3～10回程度行うのが好ましい。

圧延方法は、常用のカレンダーロール加工などのロール圧延加工、プレス加工、押出加工な

りか、フィラーないしウイスキーとグレインとの密着性が良好になり十分な強度が得られやすくなる。

さらに、中間層があるために、フィラーないしウイスキーとグレインとの界面のコントロールが容易になり、これらの結果として緻密に強化されて曲げ強度や靱性等の機械的強度を向上させることができる。

そして、中間層がガラス相を含むことにより、超塑性加工の加工性が向上する。

さらに、フィラーがウイスキーの場合は、マトリックス中にて配向度60%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは85%以上にウイスキーが配向したものとすることもできる。配向度が60%以上となると、材料の強度が向上する。

配向を行うには、まず、リン酸カルシウム系材料等とウイスキーの混合物にバインダーを配合して、混練する。バインダーとしては、通常生体材料の製造に用いられているものであ

どが用いられ、特にロール圧延加工が好ましい。圧延時の成形圧は20～300 kg/cm²、好ましくは50～150 kg/cm²である、成形圧がこれよりも低くなると十分な強度が得られないし、またこれより高くしてもより以上の効果の向上は得られにくい。

このように圧延した板状材料は、そのまままたはさらに熱間プレスなどの後加工後、上記と同様に焼成することによって焼結体を得ることができる。

このようにして作製された複合焼結体は、次に、本発明に従い超塑性加工される。

超塑性加工の加工法としては、圧延、引抜き、押出し、製管等であってよい。その他、型押し、曲げ、せん断、深絞り等のプレス加工であってもよい。

また、同種ないし異種材質との拡散ないし固相接合による圧接も可能である。

加工温度は、800℃以上で、焼結温度より50℃低い温度までの温度にて行うが、リン酸

カルシウム系では、一般に600～1200℃とすることが好ましい。

このときの圧縮ないし引張速度、加圧ないし引張力、変形量は、加工方法によっても異なるが、通常、圧縮ないし引張速度0.01～50 mm/min程度にて、加圧ないし引張力1～70 MPaとし、変形量は真ひずみで0.1～1.5程度となる。

プレス加工等の各種塑性加工は、公知の方法に従えばよい。

圧接を行なうには、積層物を型およびパンチを用いて圧接したり、基材材料をパンチとして型中にてリン酸カルシウム系セラミックスを押し出し、逆押し出し等によって圧接したりすればよい。あるいは、圧延、引張を、押し出し等と複合して圧接を行なうこともできる。

これら超塑性加工は、必要に応じ何回かくり返すこともできる。

このような超塑性加工により、複合焼結体は成形加工ないし接合される。接合の場合、接

合強度は、接合する材料の材質によっても異なるが、200～1000 MPa程度が得られる。

得られた複合セラミックスのグレインおよびフィラーのサイズは、超塑性加工により変化することもある。ただし、グレインおよびフィラーは、粒界に沿ってすべり、またグレインやフィラーないしウイスカーの変形をとめない、グレインやフィラーないしウイスカーの配向が観察されることがある。

なお、加工後のマトリックスやフィラーのひずみは、1～2.5程度である。

すなわち、マトリックスのグレインやフィラーのサイズは、前記複合焼結体のそれから1～2.5程度異方化することになる。

なお、接合に用いる異種材料の材質に特に制限はなく、本発明が適用される対象に応じて、各種セラミックス、各種金属、各種ガラス、これらの複合体、その他各種材質等から選択することができる。

<実施例>

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

第1表に示す組成のヒドロキシアパタイトとウイスカー原料を分散剤〔商品名：サン ノブ コ リミテッド (SAN NOPCO Limited) 製 SN ディスパーサント 5045 HAP とウイスカーの合計量に対し0.05重量%〕とともにボールミルで1時間混合し、スラリーを定性ろ紙によりろ過し、120℃で5時間乾燥し、金型(40×50 mm)で50 gを成形圧300 kg/cm²で成形した。

このようにして得た成形体を第1表に示す温度で2時間焼成して、生体材料を得た。

なお、各表中の添加量はヒドロキシアパタイト(HAP)とウイスカーの合計量に対するウイスカー原料の添加量比である。

なお、前記ヒドロキシアパタイトはカルシウムとリンの原子比[Ca/P]が1.67のものを

すなわち、接合する材料は、圧接に際して塑性変形を示すものであっても示さないものであってもよい。また、超塑性変形を示すものであってもよい。超塑性変形を示すものでは、3種以上の接合も可能である。

この場合、接合する材料は通常、例えば機械的強度が高く、基材として機能するものであることが好ましい。

このような本発明の複合セラミックスは、各種材料に用いることができる。例えばリン酸カルシウム系マトリックスを用いる場合には、少なくとも一部が生体内に留置されて用いられるもの、例えば、人工歯根、歯冠等の歯科材料、人工骨、人工頭蓋骨、人工耳小骨、人工顎骨、骨置換材料、人工関節、人工鼻軟骨、ビス等の骨折固定用材料、人工弁、人工血管などに好ましく適用でき、また、透折用シャント等の経皮埋入機器、ペースメーカー等の生体内埋め込み機器、その他、生体内留置機器等の医療機器にも好ましく適用することができる。

いた。

また、用いたウィスカー原料は下記の通りである。

アノーサイト A : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 焼成体

アノーサイト B : SiO_2 61重量%

Al_2O_3 17重量%

CaO 22重量%

アノーサイト C : SiO_2 50重量%

Al_2O_3 30重量%

CaO 20重量%

ディオプサイド A : $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 焼成体

ディオプサイド B : SiO_2 61重量%

MgO 12重量%

CaO 27重量%

ディオプサイド C : SiO_2 55重量%

MgO 19重量%

CaO 26重量%

さらに、第1表には各原料のBET値が示される。この場合アノーサイトB、CおよびディオプサイドB、CのBET値は混合原料の

399-83に基づき測定した。

本発明のサンプルNo. 1~10の試料の走査型電子顕微鏡写真を観察したところ、これらの焼結体は、ヒドロキシアパタイトの粒状結晶中にアノーサイトあるいはディオプサイドウィスカーを分散状態で含む組織構造を有していることが確認された。

さらに、サンプルNo. 2とNo. 3のX線回折図を第1図および第2図に示す。これからヒドロキシアパタイト中にアノーサイトあるいはディオプサイドのウィスカーが生成されたことがあきらかである。

BET値である。

このようにして得た生体材料は第2表に示すウィスカー含有量、マトリックス粒径、ウィスカー長径、アスペクト比およびマトリックス粒径/ウィスカー長径を有する。

これらの生体材料の相対密度、曲げ強度および靱性(KIC)を測定した結果を第2表に示す。

焼結体の相対密度(気孔率)、曲げ強度および靱性の測定方法は以下のとおりである。

(1) 相対密度(気孔率)

試料の焼結密度をアルキメデス法により測定し、また焼結体を粉砕して得た粉体(5 $\mu\text{m}^2/\text{g}$)の真密度を測定した。

(2) 曲げ強度

試料を3 \times 4 \times 40 mm に切り鏡面研磨し、3点曲げ試験、スパン距離36 mm クロスヘッドスピード0.5 mm/min により測定した($n=10$)。

(3) 破壊靱性値(KIC)はASTME

第1表

サンプル No.	H A P BET(m^2/g)	ウィスカー原料	添加量 (wt%)	ウィスカー原料 BET(m^2/g)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	80	アノーサイトA	20	5	1220
2	20	ディオプサイドA	20	10	1250
3	80	アノーサイトB	20	8	1250
4	15	ディオプサイドB	20	10	1270
5	80	アノーサイトC	20	15	1180
6	20	ディオプサイドC	20	15	1220
7	80	アノーサイトA	20	30	1160
8	30	ディオプサイドA	20	30	1200
9	80	ディオプサイドA	40	30	1220
10	80	ディオプサイドA	60	30	1240

(HAP/PCa/Pは1.67)

第2表

サンプル No.	ウイスカー 含有量 (重量%)	マトリックス 長径 (μ m)	マトリックス 短径 (μ m)	ウイスカー 長径 (μ m)	ウイスカー 短径 (μ m)	マトリックス短径 /ウイスカー長径	アスペクト比	相対強度 (%)	曲げ強度 (MPa)	KIC ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
1	10	4	4	6	7	0.67	7	99.5	140	1.3
2	10	4	4	13	11	0.3	11	99.5	150	1.4
3	15	3	3	13	13	0.23	13	99.5	190	1.9
4	15	5	5	14	15	0.35	15	99.5	180	1.9
5	17	3	3	0.5	8	0.6	8	99.0	200	1.8
6	17	5	5	4	3	1.25	3	98.5	220	1.8
7	18	3	3	0.3	11	1.0	11	98.5	220	2.5
8	18	1	1	2	18	0.5	18	99.8	230	2.8
9	35	0.5	0.5	2	15	0.25	15	99.9	280	3.3
10	45	0.7	0.7	2	15	0.35	15	98.5	320	3.5

成形時の保持温度は1000℃で、焼結体の圧縮速度は1.0mm/min、加圧力は50MPaとし、変形量は真ひずみで0.5の条件とした。

このような成形により、歯根基材表面にヒドロキシアパタイト製の被覆層が厚さ2mmに形成された。また、被覆層表面下部には、金型の形状に従い、0.7mmの高さのネジ部が形成された。歯根基材と被覆層との接合強度は、350MPaであった。

なお、成形後、マトリックスのグレインおよびウイスカーの変形と配向が認められた。

マトリックスのひずみは長径/短径1.25であった。

これらの結果から、本発明の効果があきらかである。

実施例2

第3表に示す組成のヒドロキシアパタイト粉末(7wt/g)とアルミナウイスカー(長径2 μ m、アスペクト比10)を分散剤(前記SN

さらに、サンプルNo. 1～10につき生体活性を調べた。

すなわち、各サンプルを模擬体液に浸漬し、所定時間経過後にSEM観察および化学分析を行い、表面にHAP層が析出するかどうかを調べた。

この結果、ディオブサイドウイスカーでは3日後、アノーサイトウイスカーでは10日後にHAP層が表面に析出し、高い生体活性を示した。

一般に骨とインプラントが結合するためには、生体内でインプラント表面に、自然骨類似のHAP層が生成することが必要であるとされている。この点から、本発明の複合焼結体はきわめて良好な生体活性を示すものである。

次に、これら各複合焼結体の薄板を、歯根基材により金型中に押し出し、成形した。

薄板は25mm×20mm×4mmとし、歯根基材には、直径2mm、高さ18mmのチタン製円柱を用いた。

ディスパーサント5045HAPとウイスカーの合計量に対し0.05重量%)とともにボールミルで1時間混合し、スラリーを定性ろ紙によりろ過し、120℃で5時間乾燥し、金型プレス(40×50mm)で成形圧200kg/cm²で成形した。得られた成形体を1350℃で2時間焼成して、焼結体を得た。

このようにして得た焼結体の曲げ強度およびKICを測定した結果を第3表に示す。

第 3 表

サンプル No.	H A P BET(m ² /g)	ウイスキー 原 料	ウイスキー長径 (μ m) アスペクト比	マトリックス 粒径 (μ m)	添加量 (wt%)	ウイスキー 含有量 (面積%)	焼成温度 ($^{\circ}$ C)	分散剤 (wt%)	曲げ強度 (MPa)	K ₁ C (MPa \sqrt{m})
10	7	アルミナ	2 10	2	5	6	1350	0.05	110	1.0
12	7	アルミナ	2 10	2	20	19	1350	0.05	160	1.3

マトリックス/ウイスキー長径=1.0

相対密度=99.0%

さらに、下記のウイスキーを用いて、サンプル No. 12 と同様にして焼結体を得た。

ウイスキー A

材質 炭化ケイ素
長径 6 μ m
アスペクト比 1.0

ウイスキー B

材質 炭化ホウ素
長径 4 μ m
アスペクト比 1.5

ウイスキー C

材質 カーボン
長径 2 μ m
アスペクト比 8

ウイスキー D

材質 ジルコニア
長径 3 μ m
アスペクト比 2.0

ウイスキー E

材質 (CaO-SiO₂)カルシウムシリケート
長径 3 μ m
アスペクト比 5

ウイスキー F

材質 アルミニウム・シリケート
長径 2 μ m
アスペクト比 5

ウイスキー G

材質 カルシウムアルミネート
長径 2 μ m
アスペクト比 1.5

ウイスキー I

材質 マグネシウムシリケート
長径 2 μ m
アスペクト比 8

ウイスキー J

材質 窒化ケイ素
長径 4 μ m
アスペクト比 1.0

ウィスカー K

材質 チタンウィスカー

長径 5 μ m

アスペクト比 20

これらの焼結体は、サンプル No. 12 と同等のものであった。

これら各サンプルを、基材との接合を行わない他は、実施例 1 と同様の条件にて超塑性加工した。

すなわち、金型内に薄板サンプルを収納し、実施例 1 と同一の条件にて、高さ 20 mm、直径 6 mm、下部に高さ 0.5 mm のネジ部を有する円柱状に成形した。

なお、マトリックスのひずみは 1.25 程度であった。

次に、成熟家兎下顎骨下像に上記円柱に一致する人工的骨欠損を形成し、上記成形体を嵌植した。

手術後屠殺し、比脱灰研磨標本を作成し、インプラント体と新生骨の界面の SEM 像を観察

体を二分してそれぞれ 1200℃ と 1300℃ で 2 時間焼成した。

このようにして得た二種のアノーサイトウィスカー複合焼結体から、試料 (3 × 4 × 36 mm) を作成し、その曲げ強度 (MPa) を測定した。

その結果、曲げ強度は 1200℃ 焼成のものが 130 MPa (相対密度 95.0%)、1300℃ 焼成のものが 220 MPa (相対密度 99.7%) であった。

フルオロリン酸カルシウムに変えて水酸アパタイトを用いた他は上記と同様にして得た試料の曲げ強度 (MPa) を測定した。その結果、曲げ強度は 1200℃ 焼成のものが 100 MPa (相対密度 96.0%)、1300℃ 焼成のものが 150 MPa (相対密度 99.5%) であった。

フルオロリン酸カルシウム粉末に、この粉末を基準として CaO 粉末 4 重量%、MgO 粉末 4 重量% および SiO₂ 微粒 12 重量% を加え

した。

この結果、実施例 1 のディオブサイドを用いたものでは 2 週経過後に、またアノーサイトを用いたものでは 3 週経過後に骨と HAP とが直接結合していることが確認された。

また、実施例 2 のアルミナおよびウィスカー E~I では、うすい軟組織を介して骨と HAP とが結合した。

実施例 3

フルオロリン酸カルシウム粉末 (BET 値 20 m²/g) に、該粉末を基準として CaO 粉末 5 重量%、Al₂O₃ 粉末 7 重量% および SiO₂ 微粒 12 重量% を加え、十分混合したのち、この混合物 100 g に水 300 g を加え、ジルコニアメディア 1 kg と共に振動ミルに入れ、60 分間混合、粉砕したのち、ろ過し、固形物を 110℃ で 60 分間乾燥した。

次いで、110 メッシュのふるいを通したものを金型 (40 × 50 × 10 mm) に詰め、成形圧 300 kg/cm² でプレス成形し、得られた成形

体のうち、実施例 2 と同様にして焼結体を得た。

得られた 2 種のディオブサイド-ウォラスナイト系ウィスカー複合焼結体から、試料 (3 × 4 × 36 mm) を作成し、その曲げ強度 (MPa) を測定した。

その結果、曲げ強度は 1200℃ 焼成のものが 140 MPa (相対密度 94.0%)、1300℃ 焼成のものが 200 MPa (相対密度 99.1%) であった。

フルオロリン酸カルシウムに代えて水酸アパタイトを用いた他は上記と同様にして得た試料の曲げ強度 (MPa) を測定した。

その結果、曲げ強度は 1200℃ 焼成のものが 130 MPa (相対密度 94.0%)、1300℃ 焼成のものが 180 MPa (相対密度 99.0%) であった。

これらにつき、実施例 2 の超塑性加工を施したところ、良好な成形体が入れた。

これらのマトリックスのひずみは 1.25 程度であった。

実施例 4

実施例 1 において、焼成後の冷却速度を表 4 のようにかえ、種々焼結体を作製した。

このものを走査型電子顕微鏡により観察したところ表 5 に示される厚さの粒界ガラス相が観察された。

サンプル No. 34 の分析電子顕微鏡分析を行った。Si、P および Ca の X 線ピークから求めた Si、Ca、P の原子%のプロフィールを第 3 図に示す。なお、第 3 図の原子%では、O、H を除外して計算している。

第 3 図から、粒界ガラス相には、Ca、P、Si が含まれており、その Ca、P、Si の濃度が傾斜構造を示していることがわかる。

このものも実施例 2 と同様にして、超塑性加工により、良好な成形体が入られた。

マトリックスのひずみは 1.25 程度であった。

表 4

サンプル No.	HAP (μ^2/g)	ウィスカー成分	ウィスカー成分添加量 (wt%)	焼成 Temp ($^{\circ}C$)	冷却速度 ($^{\circ}C/min$)
31	80	ディオブサイト	20	1220	20
32	80	ディオブサイト	20	1220	10
33	80	ディオブサイト	20	1220	5
34	80	ディオブサイト	20	1220	1
35	10	アノーサイト	20	1280	20

表 5

サンプル No.	ウィスカー 含有量 (重量%)	マトリックス 粒径 (μm)	ウィスカー 長径 (μm)	アスペクト比	粒界ガラス相 厚さ (μm)	相対密度	曲げ強度 (MPa)	KIC ($MPa\sqrt{m}$)
31	18	5	10	18	0.05 (線構造)	99.5	230	3.0
32	18	4	10	15	0.05 (線構造)	99.6	230	3.0
33	15	4	8	10	0.07 (線構造)	99.5	240	3.5
34	15	3	5	10	0.07 (線構造)	99.7	300	3.5
35	15	3	7	7	0.08 (線構造)	99.7	180	2.5

実施例 5

焼結温度 1150 $^{\circ}C$ のリン酸カルシウム原料に対し、焼結温度 1250 $^{\circ}C$ のディオブサイト成分を 20 重量% 加え、1300 $^{\circ}C$ で 2 時間焼成して、ディオブサイトウィスカー混晶型焼結体を作製した。得られた焼結体は、焼結状態良好で、曲げ強度 (MPa) 130 kg/cm 2 および破壊靱性値 (KIC) 0.90 を有していた。

焼結温度については、各原材料を密度 1.4 g/cm 3 で成形し、これを熱膨張収縮計 D L - 1500 (真空理工 (株) 製) により 20 $^{\circ}C/min$ の昇温速度で加熱していった収縮率が 5% に達した時の加熱温度を測定し、この温度を焼結温度とした。

これらのものも、実施例 1 と同様にして、良好な成形体が入られた。

マトリックスのひずみは 1.25 程度であった。

実施例 6

水酸アバタイト粉体に炭化ケイ素ウィスカー（長径 15μ 、アスペクト比 15）を 40 重量% 添加し、この混合物 100 重量部を熱可塑性樹脂であるゴム 40 重量部と共にラボプラストミルで 30 分間混合した。この混合物をローラにより成形圧 100 kg/cm^2 で圧延成形した。このようにして得られた成形体は断面の SEM 写真から、炭化ケイ素ウィスカーが配向していることが分かった。この配向度は 80 % であった。さらに、この圧延した板状材料を成形圧 200 kg/cm^2 の熱間プレスにより成形した後 1300°C で焼成して、配向度 80 %、曲げ強度 90 MPa および靱性 1.5

$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を有する焼結生体材料を得た。

なお、成形体および焼結体の配向度の測定には、粉末 X 線回折を測定し、回折図形のピーク強度 ($I(002)/I(hk\ell)$) を % で示した。

焼成条件は、 1400°C 、2 時間とした。

焼結体の平均グレインサイズは 0.7μ であり、曲げ強度は 260 MPa であった。

次に、このものを金型により、 5 mm 直径、 0.7 mm のネジ山高さをもつマイナス型のビスに超塑性成形した。

この際、成形温度 1350°C 、圧縮速度 0.05 mm/min 、加圧力 50 MPa とし、変形量は真ひずみで 0.8 とした。

なお、ビスの平均グレインサイズは長径/短径で 1.2 程度であった。

また、曲げ強度は焼結体と同等であった。

そして、生体親和性も良好であった。

< 発明の効果 >

本発明によれば、セラミックスマトリックスとフィラーとを含有する複合焼結体の成形をきわめて簡易かつ高い生産性で実施することができる。

また、マトリックスとしてリン酸カルシウム

このものも、実施例 1 と同様に、超塑性加工により、良好な成形複合体がえられた。

実施例 7

イットリア部分安定化ジルコニア (Y-TZP) をマトリックスとし、アルミナをウィスカーとし、実施例 2、サンプル 12 のサイズおよび量比にて複合焼結体を得た。

ただし、焼成温度は 1500°C とした。

次いで、これを実施例 1 と同様にして超塑性加工した。

ただし、成形時の温度は 1450°C 、圧縮速度は 0.05 mm/min 、加圧力は 50 MPa 、変形量は真ひずみで 0.5 とした。

この結果、良好な成形体がえられた。

実施例 8

イットリア部分安定化ジルコニア (Y-TZP、平均粒径 0.3μ) 40 重量% と、ヒドロキシアバタイト (平均粒径 0.4μ 、 $\text{Ca/P} 1.67$) 60 重量% とを混合し、実施例 1 と同様にして複合焼結体を得た。

系セラミックスを用いれば、機械的強度、生体活性、生体親和性および成形性が高い生体材料を、低コストにて提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、本発明の複合焼結体の X 線回折図である。

第 3 図は、本発明の複合焼結体の元素分布を示すグラフである。

出 願 人 ティーディーケイ株式会社
代 理 人 弁 理 士 石 井 陽 一
同 弁 理 士 増 田 達 哉

FIG. 1

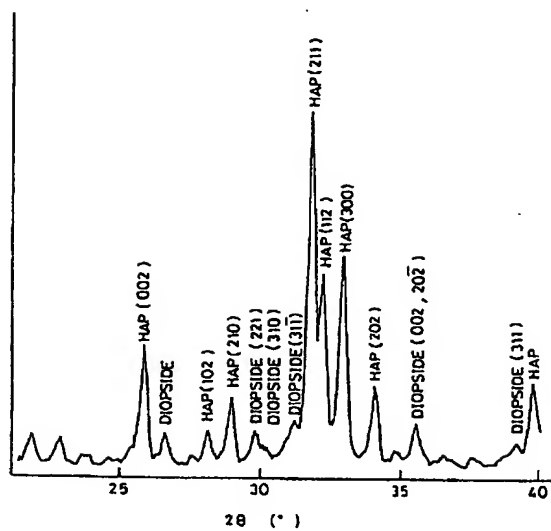


FIG. 2

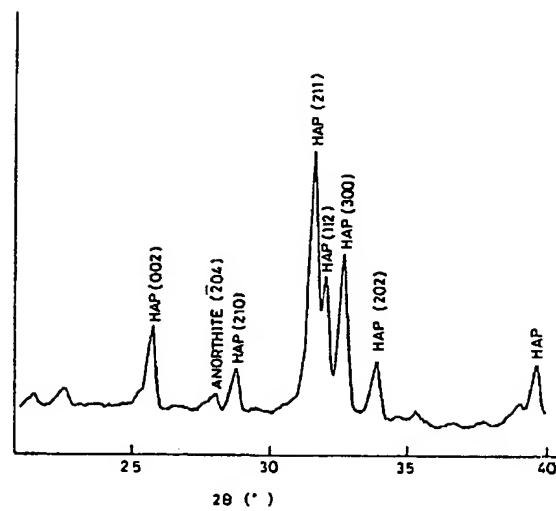


FIG. 3

